

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-341595

(43)Date of publication of application : 27.11.2002

(51)Int.Cl.

G03G 9/09

C09B 35/035

C09B 35/22

G03G 9/08

G03G 9/087

G03G 9/097

(21)Application number : 2001-146439

(22)Date of filing : 16.05.2001

(71)Applicant : DAINIPPON INK &amp; CHEM INC

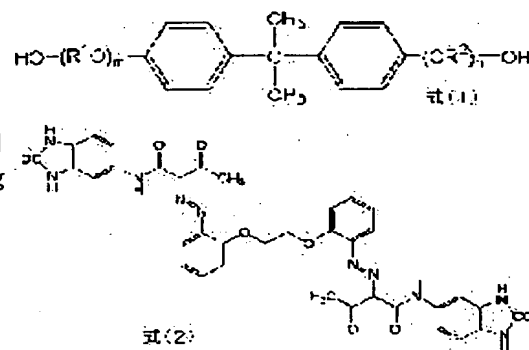
(72)Inventor : SATO YOSHIHIRO  
OGURA KATSUYUKI  
SHIMADA KATSUNORI  
SUNOCHI JUNKO

## (54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electrostatic charge image developing toner showing preferable fixing property and offset resistance, excellent color reproducibility and transparency and stable electrification behavior even for continuous printing.

**SOLUTION:** The electrostatic charge image developing toner contains a polyester resin obtained by the reaction of (A) one or more kinds of polybasic acid compounds selected from a group of bivalent or higher-valent polybasic acids, acid anhydrides and lower alkylesters of these and (B) an aliphatic diol as the main components (however, compounds having bisphenol skeletons expressed by formula (1) are excluded). In formula (1), R1 and R2 are same or different and each represents an ethylene group or a propylene group, m and n are same or different and each represents an integer from 0 to 7 with m+n ranging from 0 to 7. The coloring agent consists of a crude azo pigment expressed by formula (2) having  $\geq 10$  m<sup>2</sup>/g BET specific surface area measured by a nitrogen adsorption method.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-341595

(P2002-341595A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002. 11. 27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマート <sup>*</sup> (参考)
G 0 3 G 9/09		C 0 9 B 35/035	2 H 0 0 5
C 0 9 B 35/035		35/22	
35/22		G 0 3 G 9/08	3 6 5
G 0 3 G 9/08	3 6 5		3 6 1
9/087			3 3 1
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 24 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-146439 (P2001-146439)

(22) 出願日 平成13年 5 月 16 日 (2001. 5. 16)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 佐藤 義浩

埼玉県上尾市南91-13

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

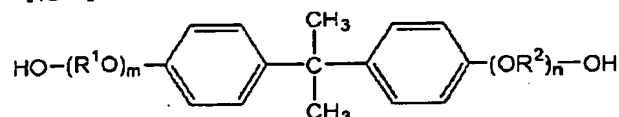
(57) 【要約】

【課題】 良好な定着性、耐オフセット性を示し、色再現性、透明性に優れ、連続印刷した際も安定な帯電挙動を示す静電荷像現像用トナーを提供する。

【解決手段】 (A) 2価以上の多塩基酸、酸無水物及びこれらの低級アルキルエステルからなる群より選ばれる1種以上の多塩基酸化合物と (B) 脂肪族ジオールとを主成分 (ただし、下記一般式 (1) で表されるビスフェノール骨格を有する化合物を除く) として反応させて得られるポリエステル樹脂を含有し、着色剤が窒素吸着法によるBET比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である下記式 (2) で表される粗製アゾ顔料である静電荷像現像用トナー。

&lt;一般式 (1)&gt;

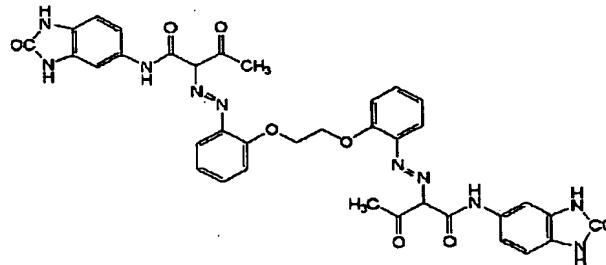
【化1】

(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、同一又は異なってエチレン基

又はプロピレン基を示し、 $m$ 、 $n$  は、同一又は異なって0～7の整数を示し、かつ $m+n$ は0～7の整数を示す。)

&lt;式 (2)&gt;

【化2】



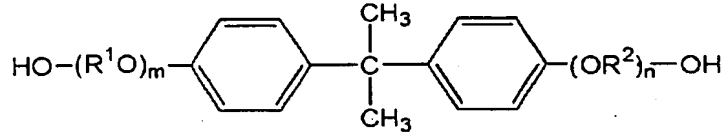
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともバインダー樹脂及び着色剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、前記バインダー樹脂が、(A) 2価以上の多塩基酸、酸無水物及びこれらの低級アルキルエステルからなる群より選ばれる1種以上の多塩基酸化合物と (B) 脂肪族ジオールとを主成分 (ただし、下記一般式(1)で表されるビスフェノ\*

\*ール骨格を有する化合物を除く) として反応させて得られるポリエステル樹脂を含有し、前記着色剤が窒素吸着法によるBET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である下記式(2)で表される粗製アゾ顔料を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

<一般式(1)>

【化1】

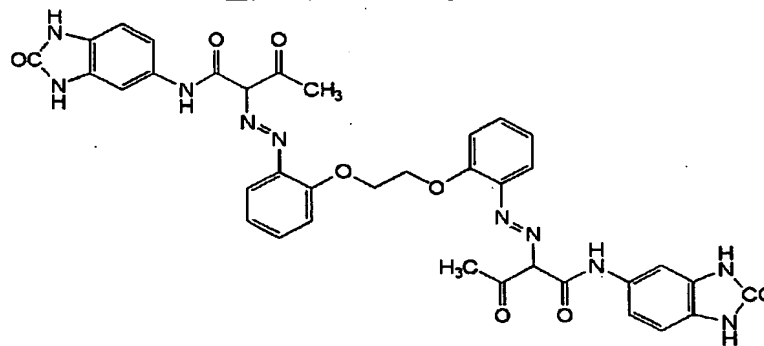


(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、同一又は異なってエチレン基又はプロピレン基を示し、 $m$ 、 $n$ は、同一又は異なって0~7の整数を示し、かつ $m+n$ は0~7の整数を示 ※

※す。)

<式(2)>

【化2】



【請求項2】 前記着色剤が窒素吸着法によるBET比表面積が $20 \sim 100\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にある粗製アゾ顔料を含有することを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 前記着色剤がバインダー樹脂の一部を用いて、予め分散処理を行った粗製アゾ顔料を含有することを特徴とする請求項1又は2のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 前記多塩基酸化合物がナフタレンジカルボン酸及び/又はその酸無水物及び/又はその低級アルキルエステルを全酸成分に対し5モル%以上の比率で含有することを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 前記脂肪族多価アルコールが1, 4-シクロヘキサジメタノールを全アルコール成分に対し5モル%以上の比率で含有することを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 更に、前記静電荷像現像用トナーが離型剤を含有することを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項7】 前記離型剤が高級脂肪酸エステル化合物及び/又は脂肪族アルコール化合物を含有することを特徴とする請求項6記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項8】 更に、前記静電荷像現像用トナーが帯電制御剤を含有することを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷などにおける静電荷像を現像するための静電荷像現像用トナーに関する。特に有彩色の印刷を行うための静電荷像現像用カラートナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法により可視画像を得るためのトナー組成物として、多くはカーボンブラックの如き黒色着色剤をバインダー樹脂中に分散させたものが使用されている。しかしながら、最近では、シアン顔料、マゼンタ顔料、イエロー顔料又はその他の有彩色顔料をバインダー中に分散させたカラートナーも使用されており、これらのカラートナーを用いたフルカラーあるいはモノカラーの複写機、プリンタが開発されている。

【0003】

このようなカラートナーに要求される特性としては、印刷後の画像が鮮やかな発色性を有すること、多色印刷を行った際の色重ねに於いて優れた透明性を発揮して色濁りの生じない鮮明な色再現性を有すること、あるいは、オーバーヘッドプロジェクター (以下、OHPという) シート上に転写・定着して得たカラー画像をスクリーン上に投影した際に濁りのない鮮明な色を写し出すこと、等の色再現特性が求められている。

【0004】

イエロー顔料を用いたカラートナーについても従来から種々研究されており、特に最近においては人体に対して有害であるジクロロベンジジンを出発原料

としない構造のイエロー顔料を用いたトナーが提案されている。中でもC. I. ピグメントイエロー180はジクロルベンジジン骨格を有さず、耐光性、耐熱性、色相に優れているためトナー用のイエロー顔料として適している。

【0005】C. I. ピグメントイエロー180は、1, 2-ビス(2-アミノフェノキシ)エタンをジアゾ成分とし、5-アセトアセチルアミノ-ベンズイミダゾロンをカップラー成分としてカップリング反応させて得られるアゾ顔料である。このアゾ顔料の合成直後は、顔料の粒子径が微細なため強い凝集状態にあり、粗製アゾ顔料、粗顔料またはクルード等と呼ばれている。またこのような粗製アゾ顔料の状態は、当業界においてプレ顔料(Prepigment)と称される場合がある。このような強い凝集状態にある顔料は、窒素吸着法によるBET比表面積測定法では凝集体の内部まで窒素ガスが拡散しないため、比表面積は $10\text{ m}^2/\text{g}$ より小さい値をとり、このまま顔料として使用した場合、樹脂等の分散媒体中で顔料を分散するのに大きなエネルギーを必要とし、また分散後も完全に一次粒子まで分散することが困難である。そのためこの粗製アゾ顔料から製造したトナーは、鮮明性、着色力等に劣り、使用に適さない。

【0006】これらの問題を解決するため粗製アゾ顔料は、顔料として使用するため何らかの後処理を必要とし、通常は得られた粗製アゾ顔料を、それを製造したのとは異なる液媒体中で加熱処理を行ってやることにより顔料粒子径を大きくし、顔料の凝集状態をほぐす方法が一般的に行われている。後処理の手段として例えば特公昭64-5624号公報、特開昭6-67370号公報および特開平8-295815号公報等の文献が公知であるが、いずれの方法も一旦粗製アゾ顔料を合成した後、後処理を行うためコストの増大に繋がるデメリットがある。

【0007】また、このようにして得られた大きな粒子径を有する顔料は、該顔料を使用した分散体の様々な適性に影響を与える。例えばカラートナーにおいては、鮮明性、透明性、着色力、色相等に関連し、顔料の粒子径が微細なほど、鮮明性、透明性、着色力が向上する傾向にあることが知られているが、前記の如く、顔料の凝集をほぐすため粒子径を大きくした顔料をカラートナーに用いると現像・印刷後の定着画像の透明性及び着色力が低下してしまう。

【0008】ところで、トナー画像を定着する方式としては、ヒートロール定着方式が広く一般的に用いられているが、その際における良好な定着性及び耐オフセット性もトナーに求められる重要な特性である。最近の複写機、あるいはプリンタにおいては、処理速度の高速化が行われて、定着温度はより低温に、定着時間もより短時間となってきた。さらに、マシン構造の簡略化およびメンテナンスの容易さを実現するため、定着用のヒー

トロールにオフセット防止用のオイルを塗布しないオイルレス定着方式が開発され、これに適したカラートナーの要求が強まっている。

【0009】このように、カラートナーには、より低エネルギーで定着し、しかも、できるだけ広い温度領域で耐オフセット性を有することが求められている。一方では、高温下での保存、あるいは運搬の際にトナーが溶けて粒子同士が熱凝集して固まることを防ぐため、より高いTgのバインダー樹脂を用いることが必要となっている。

【0010】一般にカラートナーの組成は、バインダー樹脂と着色剤を主成分として、その他の種々の添加剤とからなる。トナー用のバインダー樹脂としてはポリエステル樹脂が広く用いられている。しかしながら、これまで用いられてきたビスフェノールAの誘導体をジオールとして用いたポリエステル樹脂では、現在求められている低温領域から高温領域までの広い温度範囲での定着性能、耐オフセット性能を十分に満足することはできない。また、現在、ビスフェノールAおよびその誘導体は環境ホルモンとして作用することが懸念されており、これを使用しないバインダー樹脂(以下本発明では非ビスフェノールA系ポリエステルという。)が求められている。

【0011】また、複写機及びプリンタの現像方式には、トナーとキャリアを用いる二成分現像方式と、キャリアを使用しない非磁性一成分現像方式とがあるが、最近では印刷処理速度の高速化に伴って、それに対応したカラートナーの現像特性の向上が要求されてきている。例えば、高速印刷時の地汚れの解消、ベタ画像の均一性、細線の再現性、等の画像品質の向上、及びマシン内部へのトナーの飛散や現像装置からのトナーのこぼれの解消等である。

【0012】これまで種々のトナーに関する技術が開示されてきたが、特にC. I. ピグメントイエロー180を使用した黄色系のカラートナーに関しては、最近の高速印刷処理において、低エネルギーで定着して、かつ、十分な耐オフセット性能を有し、マシン内部を汚染せずに高画質の印刷画像が得られるトナーは得られていない。

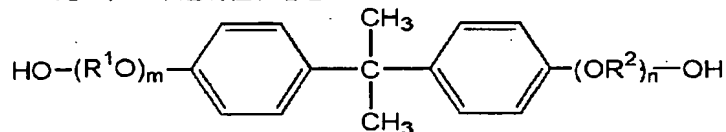
【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は鮮明で色再現性、透明性に優れ、かつ、連続印刷した際も安定な帯電挙動を示し、良好な高画質画像が得られる静電荷像現像用トナーを提供することにある。また、本発明の他の目的は低温定着、あるいは短時間定着のような低エネルギー定着条件においても良好な定着性を示し、耐オフセット性にも優れた静電荷像現像用トナーを提供することにある。また、本発明の他の目的は、多部数の印刷においても安定した帯電挙動を示し、現像装置内での長時間の攪拌により生じるシェアに耐えられる強靱さを有

する静電荷像現像用トナーを提供することを目的とする。また、本発明の他の目的は、環境に優しい静電荷像現像用トナーを提供することを目的とする。また更に、本発明においては上記課題を解決する静電荷像現像用カートナーを提供することを目的とする。特に、本発明においては上記課題を解決する静電荷像現像用イエロートナーを提供することを目的とする。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、カップリング反応直後の微細な顔料粒子が弱い凝集状態にある下記式  
(2)で表される粗製アゾ顔料を、粒子径を大きくするような顔料化の工程を経ずに、ビスフェノールA及びその誘導体を使用せずに得られる非ビスフェノールA系ポリエステル樹脂中に分散させてトナーを製造することにより、従来の顔料化処理を行った下記式(2)で表される構造の顔料を用いたトナーに比べ、より透明性、着色\*

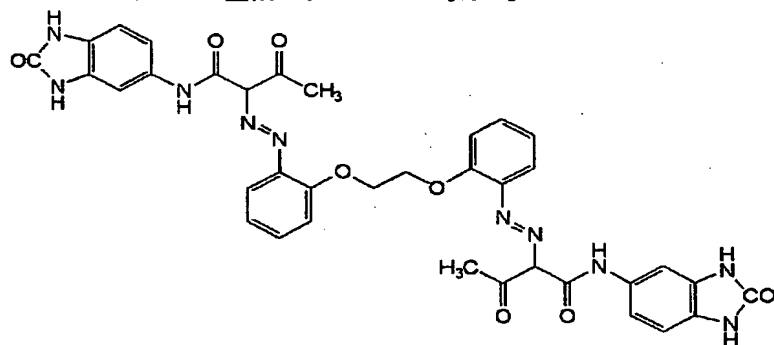


(式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、同一又は異なってエチレン基又はプロピレン基を示し、 $m$ 、 $n$ は、同一又は異なって0～7の整数を示し、かつ $m+n$ は0～7の整数を示す。)

※す。)

<式(2)>

【化4】



#### 【0016】

【発明の実施の形態】本発明で用いられるポリエステル樹脂は、2価以上の多塩基酸、酸無水物及びこれらの低級アルキルエステルからなる群より選ばれる1種以上の多塩基酸化合物と、一般式(1)で表されるジオール成分を主成分として、例えば脱水縮合等の方法で反応させて得られるものである。2価の多塩基酸、酸無水物としては、例えば無水フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アゼライン酸、セバシン酸等のジカルボン酸、それらの酸無水物が挙げられる。また、それらの低級アルキルエステルとしては、アルキル残基が、好ましくは炭素数1～6、より好ましく

\*力等に優れた静電荷像現像用トナーが得られることを見出し、本発明を完成した。

【0015】すなわち、本発明は、少なくともバインダー樹脂及び着色剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、前記バインダー樹脂が、(A)2価以上の多塩基酸、酸無水物及びこれらの低級アルキルエステルからなる群より選ばれる1種以上の多塩基酸化合物と(B)脂肪族ジオールとを主成分(ただし、下記一般式(1)で表されるビスフェノール骨格を有する化合物を除く)として反応させて得られるポリエステル樹脂を含有し、前記着色剤が窒素吸着法によるBET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である下記式(2)で表される粗製アゾ顔料を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナーを提供するものである。

<一般式(1)>

【化3】

は炭素数1～4のものが挙げられる。かかる低級アルキルエステルは、上記2価の多塩基酸、酸無水物と低級アルコールとをエステル化反応させることにより得られる。このうち、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等が特に好ましい。本発明においては、これらを1種以上用いることができる。

【0017】脂肪族ジオール成分としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられ、さらに、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイドランダム共重合体ジオール、エチレンオキサイド-プロピレンオキサ

イドブロック共重合体ジオール、エチレンオキサイドーテトラハイドロフラン共重合体ジオール、ポリカプロラクトンジオール等のジオールを用いることも出来る。

【0018】また、本発明は性能に影響を与えない範囲において、全ジオール成分の20重量%以下の芳香族ジオールを併用することもできる。芳香族ジオールとしては、例えばカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン等が挙げられる。ただし、上記一般式(I)で表されるビスフェノールA骨格を有する化合物は除く。除かれる芳香族ジオールとしては、例えばビスフェノールA、ポリオキシエチレンー(2.2)ー2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレンー(2.0)ー2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレンー(2.0)ー2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレンー(2.2)ーポリオキシエチレンー(2.0)ー2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレンー(6)ー2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレンー(2.2)ー2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレンー(2.4)ー2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレンー(3.3)ー2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン及びこれらの誘導体等が挙げられる。

【0019】本発明に用いることができる3価以上の多価単量体としては、例えばトリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸等の三官能以上の芳香族カルボン酸またはその誘導体；あるいはソルビトール、1, 2, 3, 6ーヘキサントラオール、1, 4ーソルビタン、ペンタエリスリトール、1, 2, 4ーブタントリオール、1, 2, 5ーペントントリオール、グリセリン、2ーメチルプロパントリオール、2ーメチルー1, 2, 4ーブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の三官能以上のアルコール；あるいは、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、N, Nージグリシジルアニリン、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ基を有するビニル化合物の重合体、あるいは共重合体、エポキシ化レゾルシノールーアセトン縮合物、部分エポキシ化ポリブタジエン、半乾性もしくは乾性脂肪酸エステルエポキシ化合物等の三官能以上の多価エポキシ化合物が挙げられる。

【0020】多価エポキシ化合物を使用する場合、モノ

エポキシ化合物を併用すると低温定着性がさらに向上する。モノエポキシ化合物としては、例えば、フェニルグリシジルエーテル、アルキルフェニルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエステル、アルキルフェノールアルキレンオキサイド付加物のグリシジルエーテル、 $\alpha$ ーオレフィンオキサイド、モノエポキシ脂肪酸アルキルエステル等が挙げられる。

【0021】本発明では脂肪族多価アルコールを用いることにより、ポリエステル主鎖が軟質化して低温での定着性が改善される。さらに、定着・オフセット性能を改善する目的で、トナー中にワックスを添加することは一般的に用いられる手段であるが、本発明における脂肪族系多価アルコールを用いたポリエステル樹脂では特にワックス類との相溶性が良好であり、低温での定着性能及び耐オフセット性がさらに改良される。

【0022】また、本発明で用いるカルボン酸成分としては、ナフタレンジカルボン酸、及び／またはその低級アルキルエステルとして、ジメチルナフタレート、ジエチルナフタレート、ジブチルナフタレート等がより好適に用いられる。これらの化合物は全酸成分の5モル%以上を用いることが必要であり、より好ましくは10モル%以上である。

【0023】ナフタレン環構造を含むモノマーは樹脂のTgを上げるのに効果があり、樹脂の耐熱凝集性が向上する。特にアルコール成分として軟質の脂肪族系ジオールを主体に用いた系においては、樹脂のTgの低下を抑えることができ、脂肪族系ジオールを用いることによる低温定着性とナフタレンジカルボン酸による耐熱凝集性の両方を併せ持つ樹脂を得ることができる。

【0024】さらに、多価アルコール成分としては1, 4ーシクロヘキサンジメタノールを用いるのが好ましい。好ましい使用量は全アルコール成分の5モル%以上である。10モル%以上使用するのがより好ましい。

1, 4ーシクロヘキサンジメタノールを使用することにより樹脂のTgを上げることができ、耐熱凝集性がより向上する。本発明に用いるポリエステル樹脂としては、ナフタレンジカルボン酸と1, 4ーシクロヘキサンジメタノールを共に用いた樹脂であることが好ましい。

【0025】本発明に用いるポリエステル樹脂は、例えば上記の原料成分を用いて、触媒の存在下、脱水縮合反応あるいはエステル交換反応を行うことにより得ることができる。この際の反応温度及び反応時間は、特に限定されるものではないが、通常150～300℃で2～24時間である。上記反応を行う際の触媒としては、例えばテトラブチルチタネート、酸化亜鉛、酸化第一錫、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジラウレート等を適宜使用する事が出来る。なお、2価の多塩基酸化合物と脂肪族ジオール成分とを反応させると、直鎖状のポリエステル樹脂が得られる。また、2価及び3価以上の多塩基

酸化化合物と多価アルコール等とを反応させると、分岐状或いは網目状のポリエステル樹脂が得られる。

【0026】直鎖状のポリエステル樹脂を本発明のバインダー樹脂として用いる場合における当該樹脂の数平均分子量 ( $M_n$ ) は、 $1.5 \times 10^3 \sim 6 \times 10^3$ 、重量平均分子量 ( $M_w$ ) は  $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ 、その粘度が  $1 \times 10^5$  ポイズとなる温度 ( $T_{10^5}$ ) が  $90 \sim 170^\circ\text{C}$  のものであることが好ましく、より好ましくは  $M_n: 2 \times 10^3 \sim 5 \times 10^3$ 、 $M_w: 4 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ 、 $T_{10^5}: 95 \sim 160^\circ\text{C}$  である。線状ポリエステルは定着時の熔融特性が良好であり、透明性に優れているので、色重ね時の発色性に優れ、OHPシートの投影画像が鮮明になる。

【0027】また、3価以上の多価カルボン酸、多価アルコール、多価エポキシ化合物を併用して分岐あるいは架橋ポリエステル樹脂とすると、高温での耐オフセット性が向上し、オイルレスヒートロール定着方式に適している。分岐或いは架橋ポリエステル樹脂を単独でバインダー樹脂とする場合、該樹脂の  $M_n$  は  $2 \times 10^3 \sim 6 \times 10^3$ 、 $M_w$  は  $3 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ 、 $T_{10^5}$  は  $95 \sim 170^\circ\text{C}$  であることが好ましく、 $M_n: 2.5 \times 10^3 \sim 5.5 \times 10^3$ 、 $M_w: 5 \times 10^4 \sim 4 \times 10^5$ 、 $T_{10^5}: 100 \sim 160^\circ\text{C}$  であることがより好ましい。

【0028】樹脂の架橋化が進行すると、構造中にテトラヒドロフラン (THF) に溶解しない超高分子量の成分 (THF不溶分=ゲル分) が部分的に形成されるようになる。このTHF不溶分はTHFを溶剤とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーでは測定できないため、架橋の進んだポリエステル樹脂では、THF可溶分から算出される重量平均分子量 ( $M_w$ ) は小さくなる傾向がみられる。

【0029】なお、本発明でいうTHF不溶分とは、試料粉末1gを円筒濾紙にとり、ソックスレー抽出器で8時間環流した後の濾紙上の残渣を言い、通常、残渣量の初期試料量に対する割合をTHF不溶分率 (ゲル分率) という。通常、分岐構造のポリエステル樹脂では、本発明で定義するTHF不溶分は0であり、網目構造が大きくなるに従いTHF不溶分の値は大きくなる。トナーのTHF不溶分率は、バインダー樹脂のTHF不溶分率に比べ、混練工程等における分子鎖の切断のため減少し、一方でTHF可溶分の高分子量成分が増加する傾向がみられる。トナーに残存する樹脂由来のTHF不溶分は、耐ホットオフセット性、強靱性への寄与が大きい。THF不溶分中には帯電制御剤、ワックス、着色剤等が分散しにくいことを考慮すると、バインダー樹脂中のTHF不溶分率は40%以下であることが好ましい。

【0030】さらに、粘度の異なる複数のポリエステル樹脂を組み合わせると、低温での定着性、高温での耐ホットオフセット性がさらに優れたトナーが得られる。これは、バインダー樹脂中の低粘度樹脂に、主に耐

コールドオフセット性、低温定着性を担わせ、高粘度樹脂に、主に耐ホットオフセット性、強靱性を担わせるものである。この場合、樹脂の配合はトナーが所望の性能を得られるようにすれば良く、良好な低温定着性を得るためには、トナーのTHF可溶分の数平均分子量 ( $M_n$ ) は  $2,000 \sim 5,000$  の範囲内であることが望ましく、 $2,500 \sim 4,500$  の範囲内であることがより望ましい。

【0031】また、良好な耐ホットオフセット性を得るためには、トナーのTHF可溶分の重量平均分子量 ( $M_w$ ) が  $50,000 \sim 600,000$  であることが好ましく、 $80,000 \sim 500,000$  であることがより好ましい。トナーのTHF不溶分率は所望の性能が得られればその多寡はさして問題ないが、THF不溶分中には帯電制御剤、ワックス、着色剤等が分散しにくいことを考慮すると、20%以下であることが好ましい。トナーの  $T_{10^5}$  は  $90 \sim 160^\circ\text{C}$  のものが低温における定着性、及びオフセット性が良好なのでより好ましい。更に、 $95 \sim 155^\circ\text{C}$  であることが特に好ましい。ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は  $40^\circ\text{C}$  以上のものが好ましく、中でも、 $T_g$  が  $50 \sim 70^\circ\text{C}$  のものが特に好ましい。

【0032】上記ポリエステル樹脂の酸価は、 $1 \sim 30 \text{ mg KOH/g}$  であることが好ましく、 $1 \sim 20 \text{ mg KOH/g}$  であることがより好ましい。また、水酸基価は、 $10 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$  であることが好ましく、 $10 \sim 60 \text{ mg KOH/g}$  であることがより好ましい。酸価、水酸基価が上記範囲であれば、トナーの耐湿性が良好となる点で好ましい。

【0033】本発明においては、バインダー樹脂として、溶解粘度の異なる2種類以上のポリエステル樹脂を用いることが好ましい。これにより、定着時に比較的低温で溶解し、定着後は均一な層を形成し、定着性、耐オフセット性に優れ、連続印刷した際にも画像濃度の変動がない良好な画像が得られ、高鮮明かつ透明性に非常に優れたものとなる。

【0034】本発明で使用する式(2)で表される粗製アゾ顔料は、C. I. ピグメントイエロー180であり、1,2-ビス(2-アミノフェノキシ)エタンをジアゾ成分として、5-アセトアセチルアミノ-ベンゾイミダゾロンをカップラー成分として、両者をカップリング反応させて得られるアゾ顔料である。

【0035】本発明で用いる粗製アゾ顔料の製造方法は特に制限されるものではないが、例えば、前記ジアゾ成分とカップリング成分を同時に水溶液中に滴下してカップリング反応させることにより製造することができる。

【0036】このカップリング反応にあたり、1,2-ビス(2-アミノフェノキシ)エタンは、通常、1,2-ビス(2-アミノフェノキシ)エタンのビスジアゾニウム塩溶液としてから反応を行うことができる。

【0037】1,2-ビス(2-アミノフェノキシ)エ

タンのビスジアゾニウム塩は、例えば、1, 2-ビス(2-アミノフェノキシ)エタンと塩酸と亜硝酸ソーダとを反応させれば得ることができる。

【0038】一方、カップリング反応にあたり、5-アセトアセチルアミノ-ベンズイミダゾロンは、通常、溶液としてから反応を行う。この溶液は、通常アルカリ性水溶液である。

【0039】ビスジアゾニウム塩と5-アセトアセチルアミノ-ベンズイミダゾロンとの組み合わせでは、理論モル比1:2で同時にpH4~8の水溶液中に滴下してカップリング反応させることにより、目的の粗製アゾ顔料とすることができる。

【0040】この反応は、pH4~8の水溶液に、より好ましくはpH5~7、温度5~30℃の範囲で、1, 2-ビス(2-アミノフェノキシ)エタンのビスジアゾニウム塩溶液と5-アセトアセチルアミノ-ベンズイミダゾロン溶液を同時に前記pH4~8の水溶液中に滴下後、温度60~95℃とし、1~5時間保持することにより行うことができる。本発明において、1, 2-ビス(2-アミノフェノキシ)エタンのビスジアゾニウム塩溶液と5-アセトアセチルアミノ-ベンズイミダゾロン溶液の前記pH4~8の水溶液中への滴下は1~12時間、特に2~7時間で終了することが望ましい。

【0041】1, 2-ビス(2-アミノフェノキシ)エタンのビスジアゾニウム塩溶液と5-アセトアセチルアミノ-ベンズイミダゾロン溶液とを滴下する前記pH4~8の水溶液中には、pHを一定にするための緩衝剤と、未処理の粗製アゾ顔料の0.1~50重量%相当量、望ましくは1~30重量%相当量の表面処理剤が存在させることが望ましい。表面処理剤としては、例えばロジン類、界面活性剤等、従来公知の添加剤を使用することができる。このような表面処理剤の内、界面活性剤を使用した場合、カップリング反応率の向上による収率の向上や色相の鮮明化、通常凝集した形態で得られる粗製アゾ顔料自信の分散性を向上させる働きがある。またロジン類を使用した場合には、透明性の向上や粗製アゾ顔料の凝集防止に効果がある。本発明に使用する緩衝剤の種類、量は特に限定されないが、例えば酢酸ナトリウム等を緩衝剤として使用することができる。

【0042】本発明において、1, 2-ビス(2-アミノフェノキシ)エタンの1モルに対する、5-アセトアセチルアミノ-ベンズイミダゾロンの各モル%は特に制限されるものではない。望ましくは、1, 2-ビス(2-アミノフェノキシ)エタンのビスジアゾニウム塩の1モルに対して、5-アセトアセチルアミノ-ベンズイミダゾロンのモル数を1.995~2.300とするのが好ましい。

【0043】前記のとおり、カップリング反応を行った反応液は、濾過して液媒体を除去してからその液媒体とは異なる、水、メタノール、ジメチルホルムアミド等の

大過剰の液媒体に分散させて80~150℃で1~10時間という様な常套な顔料化のための加熱処理をするより、反応液はそのままで60~95℃で加熱処理する方が、生産工程を削減できる点で好ましい。また、この反応液を、カップリング反応終了時よりも高いpHとなる様に、好ましくはpH10以上のアルカリ性としてから60~95℃で加熱処理すると、粗製アゾ顔料の比表面積をより大きくすることができる。

【0044】よって粗製アゾ顔料を含む反応液を濾過して、それと、反応液中の液媒体とは異なる化学組成の液媒体とを用いて顔料化のための後処理を実施するのは生産性の面から好ましくない。

【0045】こうして得られた本発明で使用する粗製アゾ顔料は、そのまま粉末状態で、またはウエットケーキ状態で、或いはスラリー状態で、従来のアゾ顔料と同様にして使用することができる。

【0046】本発明で使用する粗製アゾ顔料の状態は、当業界においてプレ顔料(Prepigment)と称される場合がある。上記の様にして得られた、上記の式(2)で表される粗製アゾ顔料は、窒素吸着法によるBET比表面積が10m<sup>2</sup>/g以上、中でも20~100m<sup>2</sup>/gとなる。本発明で例示した上記の製造法による粗製アゾ顔料は、粉体状態において、一次粒子が集合した凝集体を主成分とするものではあるが、従来の粗製アゾ顔料に比べて凝集がかなり弱く、従来の凝集体よりは弱い力により解れる特徴を有している。その結果、凝集を容易に解れる様にするために通常別途行う顔料化工程が不必要である。

【0047】前記の通り、従来の製造方法ではカップリング反応後の粗製アゾ顔料微粒子の強い凝集体を解して着色力を増すために顔料粒子径を大きくする顔料化工程を行ってきた。しかしながら、顔料粒子径を大きくすることは凝集体を解すためには有効であっても着色力を高めるためには実際にはマイナスである。従来の製造方法においては微細な粗製アゾ顔料が有する本来の着色力を幾分か犠牲にしても、粗製アゾ顔料微粒子が強く凝集したままでは到底良好な着色が得られないため、顔料粒子径を大きくする顔料化工程を採っているのである。

【0048】以上の通り、本発明で用いられる上記の粗製アゾ顔料の平均粒子径は、従来の顔料工程を経たC.I.ピグメントイエロー180の平均粒子径よりも小さい。したがって、本発明で使用する粗製アゾ顔料は、前記の通り微細な顔料粒子径を有しながら、容易に解れる弱い凝集体を形成しているため、結果的に、粗製アゾ顔料でありながら従来の顔料工程を経たアゾ顔料よりも優れた分散性と着色力を有する。

【0049】また、カップリング反応時に前記の様に表面処理剤を併用した場合には、未処理の粗製アゾ顔料に、その0.1~50重量%相当量の表面処理剤が付着したものととなる。



【0050】なお、本発明における窒素吸着法における BET 比表面積は、JIS Z 8830-1990 (気体吸着による粉体の比表面積測定方法) にしたがって測定される。マイクロデータ株式会社製マイクロコープ 4232 II は、これに準拠した比表面積測定装置である。

【0051】上記の製造方法により得られる本発明で使用する粗製アゾ顔料は、前記の本発明で用いるバインダー樹脂の一部を用いて予め分散処理を行うことが望ましい。予め行う分散処理の方法については特に限定されるものではないが、例えば、フラッシング処理、あるいは樹脂と高濃度で熔融混練してマスターバッチを製造することができる。粗製アゾ顔料のマスターバッチを製造する場合には、粉末粗製アゾ顔料と、トナー用のバインダー樹脂とを樹脂の熔融温度付近で二本ロール、三本ロール、常圧あるいは加圧ニーダー等の分散機により混合することができる。

【0052】一般に含水状態の粗製アゾ顔料は、乾燥工程における粗製アゾ顔料粒子間の凝集を防げるため、粉末状態より凝集が少なく、透明性・着色力を重視する用途に有利である。これは、粗製アゾ顔料粒子間に存在する水の表面張力により乾燥時に粗製アゾ顔料粒子間の凝集を促進させるためであり、そのため含水粗製アゾ顔料と、液状の熱可塑性樹脂や熱可塑性樹脂の有機溶剤溶液とを水や溶媒の沸点未満で混合することにより、粗製アゾ顔料粒子表面の水が直接樹脂や有機溶剤で置き換わり、より透明性・着色力に優れた粗製アゾ顔料の分散体を得ることができる。この場合、必要であれば、水や有機溶剤を適時除去する様にしても良い。

【0053】したがって、本発明で使用する粗製アゾ顔料のマスターを製造するにあたっては、含水粗製アゾ顔料と熱可塑性合成樹脂とを必須成分としてフラッシングすると、より分散性に優れ、効果的に透明性に優れた粗製アゾ顔料のマスターとすることができる。

【0054】ここでフラッシングとは、含水粗製アゾ顔料と熱可塑性樹脂とを必須成分として混合し、粗製アゾ顔料を水相から油相に転相した後、水を除去する工程を意味する。なお、この水の除去は、デカンテーションと加熱・真空吸引とを組み合わせる行うことができる。

【0055】粗製アゾ顔料と熱可塑性樹脂との組成割合は、特に制限されないが、例えば熱可塑性樹脂 100 重量部あたり、粗製アゾ顔料 0.5~100 重量部である。前記マスターバッチの場合は熱可塑性樹脂 100 重量部あたり 50~100 重量部が好ましい。

【0056】本発明では式 (2) の粗製アゾ顔料に加えて、色相を調整するため他の着色剤を添加して用いることができる。そのような着色剤としては、周知のものがあげられるが、青系の着色剤としてはフタロシアニン系の C. I. Pigment Blue 1, 2, 15: 1, 15: 2, 15: 3, 15: 4, 15: 6, 15,

16, 17: 1, 27, 28; 29, 56, 60, 63 等が挙げられる。青系の着色剤として、好ましくは、C. I. Pigment Blue 15: 3 (一般名フタロシアニンブルー G), 15 (フタロシアニンブルー R), 16 (無金属フタロシアニンブルー), 60 (インダンスロブルー) が挙げられ、最も好ましくは、C. I. Pigment Blue 15: 3, 60 が挙げられる。

【0057】また、黄色系の着色剤として、例えば、C. I. Pigment Yellow 1, 3, 4, 5, 6, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 24, 55, 65, 73, 74, 81, 83, 87, 93, 94, 95, 97, 98, 100, 101, 104, 108, 109, 110, 113, 116, 117, 120, 123, 128, 129, 133, 138, 139, 147, 151, 153, 154, 155, 156, 168, 169, 170, 171, 172, 173 等が挙げられ、好ましくは C. I. Pigment Yellow 12 (一般名ジスアゾイエロー AAA), 13 (ジスアゾイエロー AAMX), 17 (ジスアゾイエロー AAOA), 97 (ファストイエロー FGL), 110 (イソインドリノニイエロー 3 RLT), および 155 (サンドリニイエロー 4 G) が挙げられ、最も好ましくは C. I. Pigment Yellow 17, 155 が挙げられる。

【0058】さらに、赤色系着色剤は、例えば、C. I. Pigment Red 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 15, 17, 18, 22, 23, 31, 37, 38, 41, 42, 48: 1, 48: 2, 48: 3, 48: 4, 49: 1, 49: 2, 50: 1, 52: 1, 52: 2, 53: 1, 54, 57: 1, 58: 4, 60: 1, 63: 1, 63: 2, 64: 1, 65, 66, 67, 68, 81, 83, 88, 90, 90: 1, 112, 114, 115, 122, 123, 133, 144, 146, 147, 149, 150, 151, 166, 168, 170, 171, 172, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 185, 187, 188, 189, 190, 193, 194, 202, 208, 209, 214, 216, 220, 221, 224, 242, 243, 243: 1, 245, 246, 247 等が挙げられ、好ましくは C. I. Pigment Red 48: 1 (一般名バリウムレッド), 48: 2 (カルシウムレッド), 48: 3 (ストロンチウムレッド), 48: 4 (マンガンレッド), 53: 1 (レーキレッド), 57: 1 (ブリリアントカーミン 6B), 122 (キナクリドンマゼンタ 122) および 209 (ジクロロキナクリドンレッド) が挙げられ、最も好ましくは C. I. Pigment Red 57: 1, 122 および 209 が挙げられる。

【0059】以上挙げた顔料は本発明の目的を損なわない範囲において本発明で用いる式(2)の粗製アゾ顔料と併用することができる。例えば、フタロシアニン顔料と組み合わせることにより緑色系のトナーにすることもできるし、マゼンタ顔料と組み合わせることにより橙色系のトナーとすることもできる。更には、フタロシアニン顔料とマゼンタ顔料と式(2)の粗製アゾ顔料の3種類を適宜混合することにより黒色のトナーとすることもできる。式(2)の粗製アゾ顔料と他の顔料を併用する場合は、式(2)の粗製アゾ顔料の使用量は30重量%以上が好ましく、より好ましくは50重量%以上である。更に好ましくは60重量%以上である。

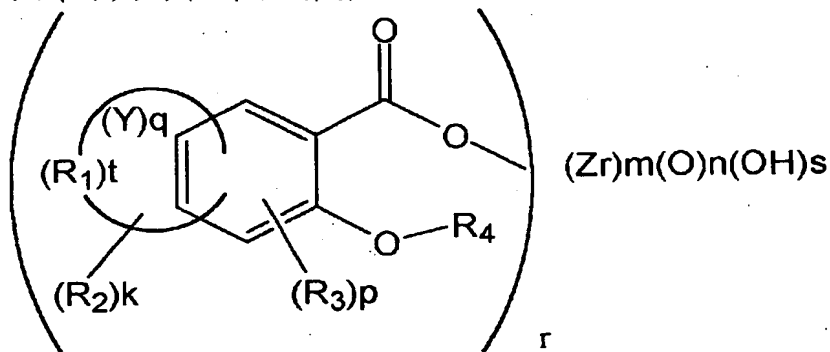
【0060】本発明における着色剤の使用量は、結着樹脂100重量部当たり1~20重量部の範囲が好ましく、2~15重量部の範囲がより好ましく、2~10重量部の範囲が特に好ましい。

【0061】本発明では必要に応じ帯電制御剤を用いることができる。例えば正帯電制御剤としてニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩、4級アンモニウム基及び／又はアミノ基を含有する樹脂等が、負帯電制御剤としてトリメチルエタン系染料、サリチル酸の金属錯塩、ベンジル酸の金属錯塩、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔

10

20

\*



(式中、R<sub>1</sub>は4級炭素、メチン、メチレンであり、N、S、O、Pのヘテロ原子を含んでもよく、Yは飽和結合又は不飽和結合で結ばれた環状構造を表し、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は相互に独立してアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、置換基を有しても良いアリール基又はアリールオキシ基又はアラルキル基又はアラルキルオキシ基、ハロゲン基、水素、水酸基、置換基を有しても良いアミノ基、カルボキシル基、カルボニル基、ニトロ基、ニトロソ基、スルホニル基、シアノ基を表し、R<sub>4</sub>は水

40

\*料、金属錯塩アゾ系染料、アゾクロムコンプレックス等の重金属含有酸性染料、カリックスアレン型のフェノール系縮合物、環状ポリサッカライド、カルボキシル基及び／又はスルホニル基を含有する樹脂、等がある。

【0062】特に、本発明においては、無色の帯電制御剤を使用するのが好ましく、負の帯電制御剤としてはジサリチル酸の亜鉛錯体としてオリेंट化学社製「ボントロンE-84」が、また、無色の正帯電制御剤としては4級アンモニウム塩構造のTP-302、TP-415、TP-610；(保土谷化学製)、ボントロンP-51；(オリेंट化学製)、コピーチャージPSY(クラリアントジャパン)等が好適に用いられる。また、4級アンモニウム基及び／又はアミノ基を含有する正帯電性の樹脂型帯電制御剤としては、「FCA-201-PS」(藤倉化成(株))等が挙げられる。

【0063】中でも、本発明において特に好適に用いることができる負帯電性の帯電制御剤としては、下記<一般式(3)>の化合物、及び<一般式(4)>の化合物がある。

<一般式(3)>

【0064】

【化5】

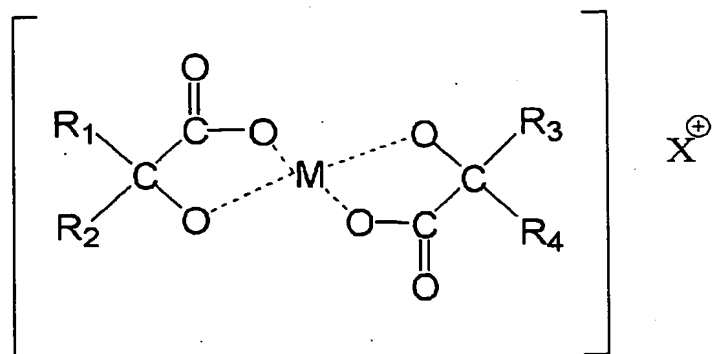
素又はアルキル基を表し、tは0ないし1から12の整数、mは1から20の整数、nは0ないし1から20の整数、kは0ないし1から4の整数、pは0ないし1から4の整数、qは0ないし1から3の整数、rは1から20の整数、sは0又は1ないし20の整数である。)

【0065】<一般式(4)>

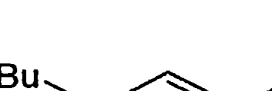
【0066】

【化6】

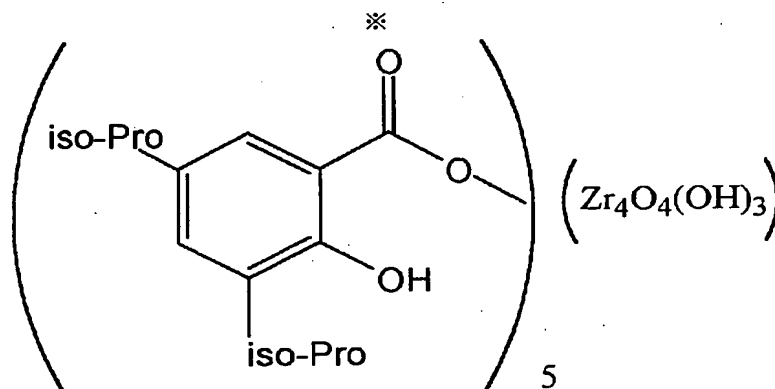
①



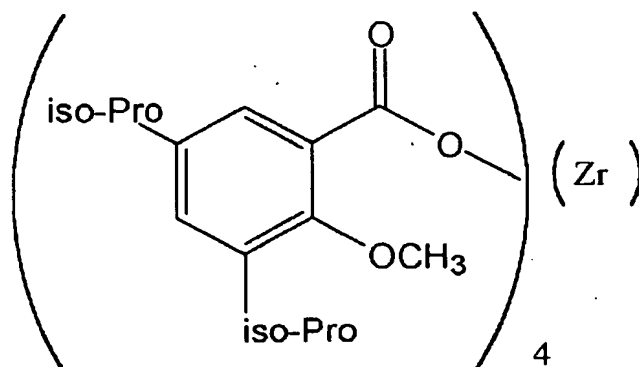
【化7】



【0071】



【 0 0 7 3 】

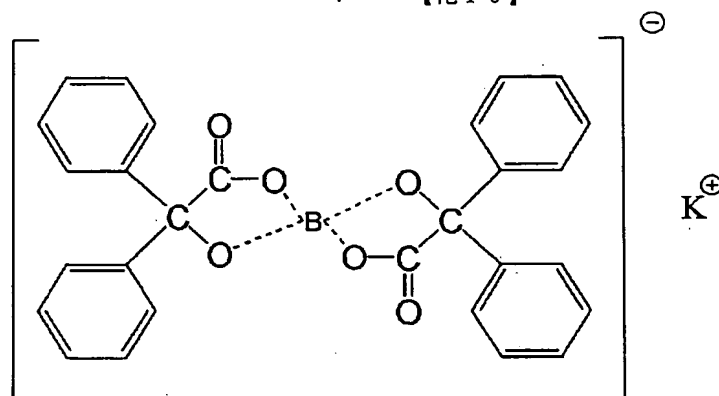


【0074】また、一般式(4)の化合物の具体的な例としては、以下の＜帯電制御剤4＞、＜帯電制御剤5＞がある。

\* 【0075】＜帯電制御剤4＞

【0076】

【化10】

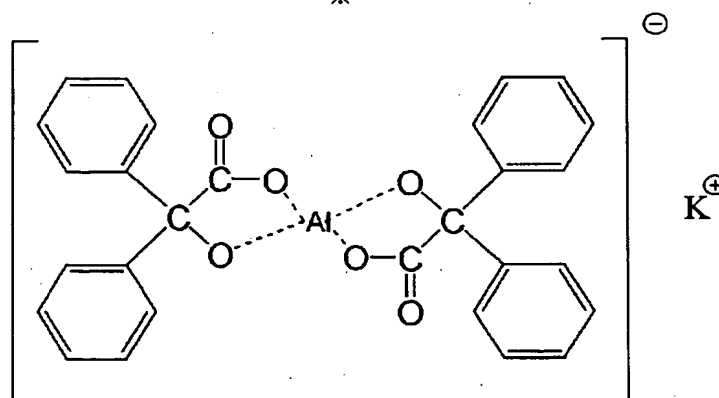


【0077】＜帯電制御剤5＞

【0078】

※ 【化11】

※



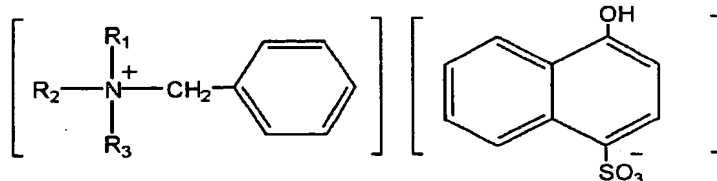
【0079】また、正帯電性の帯電制御剤としては、下記構造の一般式(5)～(7)の中から選ばれる少なくとも一種であることが特に好ましい。(5)の構造の化合物にはボントロンP-51；(オリエント化学製)が、(6)の化合物にはTP-302、TP-415、★

★TP-610；(保土谷化学製)がある。また、さらに下記一般式(7)の化合物を用いることも好ましい。

【0080】一般式(5)

【0081】

【化12】

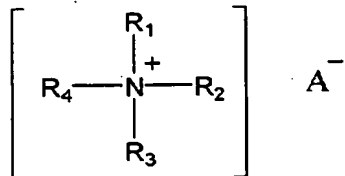


(式中、R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>はC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>基を表す。但し、nは1～10の整数を示す。また、R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>は同じであっても異なってもよい。)

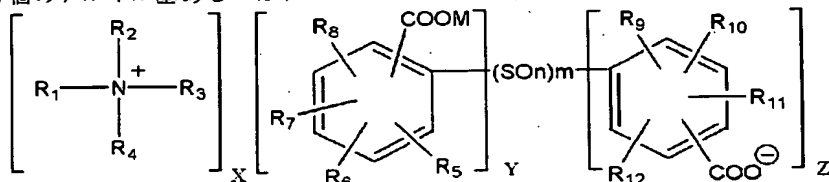
【0082】一般式(6)

【0083】

【化13】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～22個のアルキル基あるいはアルケニ\*



(式中、mは1、2または3を示し、そしてnは0、1または2を示し、Mは水素原子、または1価の金属イオンである。X及びZは1または2を示し、Yは0または1を示す。さらに、X=1の時、Y=1、Z=1となりX=2の時、Y=0、Z=2となる。R<sub>5</sub>～R<sub>12</sub>は水素、炭素数1～30の直鎖状、あるいは枝分かれした飽和または不飽和のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシレン基、一般式(—C<sub>2</sub>～5のアルキレン—O)<sub>n</sub>—R(但し、Rは水素または炭素数1～4のアルキル基またはアシル基であり、nは1～10の整数である)で表されるポリアルキルオキシレン基を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は水素、または、炭素数1～30の直鎖状、ある※

\*ル基、炭素数1～20個の未置換あるいは置換芳香族基、炭素数7～20個のアラルキル基を表し、A<sup>-</sup>はモリブデン酸アニオンあるいはタングステン酸アニオン、モリブデンあるいはタングステン原子を含むヘテロポリ酸アニオンを表す。)

【0084】一般式(7)

【0085】

【化14】

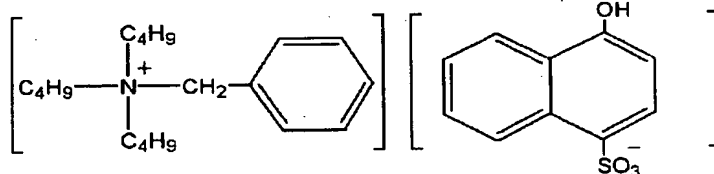
※いは枝分かれした飽和または不飽和のアルキル基、または一般式(—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O)<sub>n</sub>—R(但し、Rは水素または炭素数1～4のアルキル基またはアシル基であり、nは1～10の整数である)で表されるオキシエチル基、更に炭素数5～12の単核—または多核脂環式残基、単核—または多核芳香族残基または芳香脂肪族残基を表す。)

【0086】より具体的には以下の各化合物がある。

【0087】化合物(5-1)

【0088】

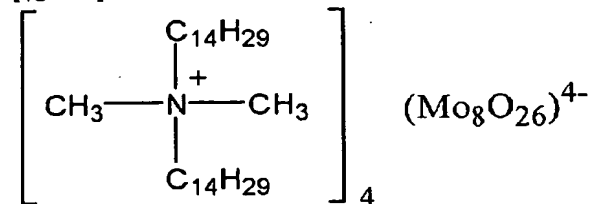
【化15】



【0089】化合物(6-1)

【0090】

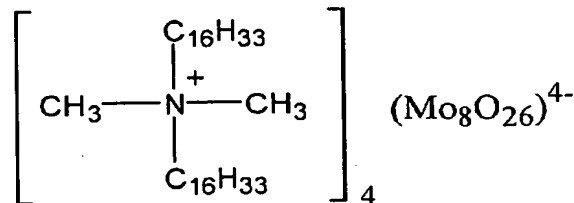
【化16】



【0091】化合物(6-2)

【0092】

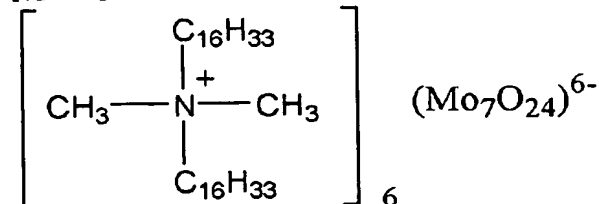
【化17】



40 【0093】化合物(6-3)

【0094】

【化18】



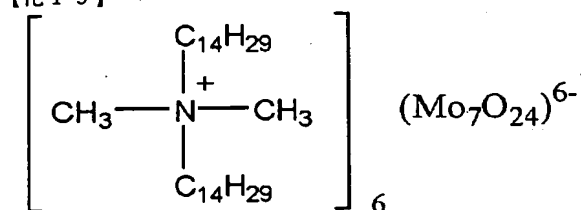
【0095】化合物(6-4)

【0096】

50

23

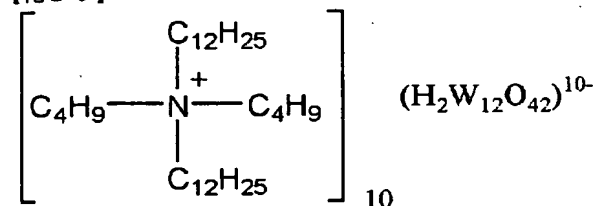
【化19】



【0097】化合物(6-5)

【0098】

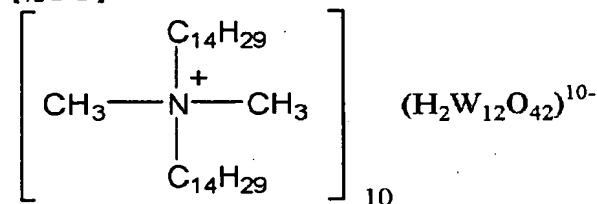
【化20】



【0099】化合物(6-6)

【0100】

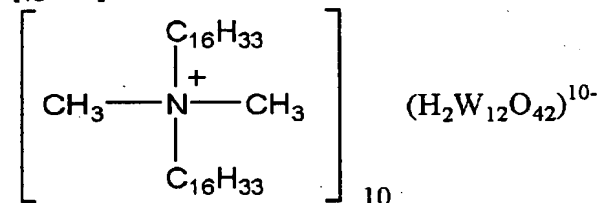
【化21】



【0101】化合物(6-7)

【0102】

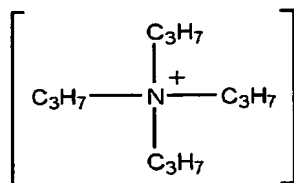
【化22】



【0103】化合物(6-8)

【0104】

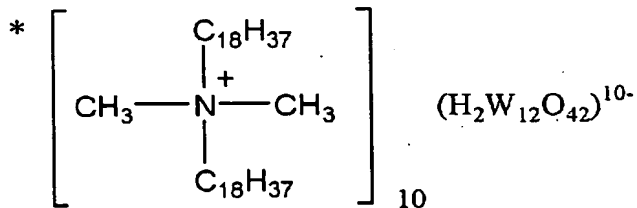
【化23】



【0113】化合物(7-2)

【0114】

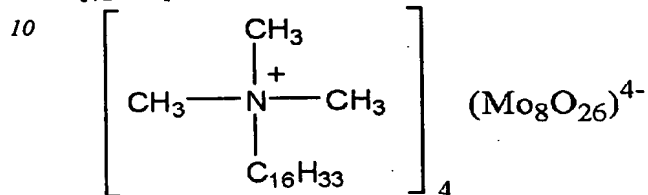
24



【0105】化合物(6-9)

【0106】

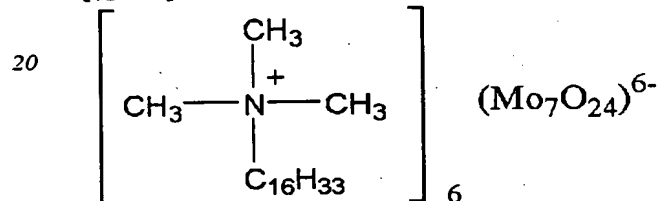
【化24】



【0107】化合物(6-10)

【0108】

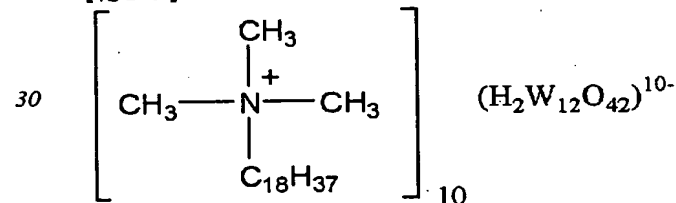
【化25】



【0109】化合物(6-11)

【0110】

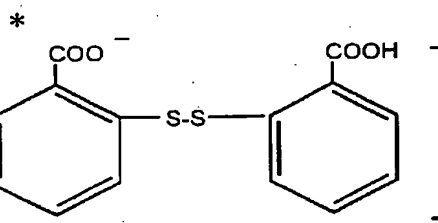
【化26】



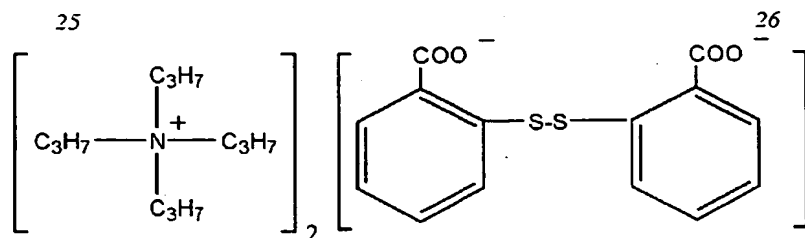
【0111】化合物(7-1)

【0112】

【化27】



【化28】



【0115】上記の帯電制御剤は単独で用いても組み合わせ用いても良く、バインダー樹脂に対して0.3～15重量部、好ましくは0.5～5重量部含有させることにより良好な帯電性能が得られる。

【0116】また、本発明のトナーにはこれまで公知の種々のワックス、例えばポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、ポリアミド系ワックス、フィッシュートロブシュワックス等を離型剤として適宜用いることができるが、中でも高級脂肪酸エステル化合物及び／又は脂肪族アルコール化合物を含有するワックスを離型剤として用いることが好ましい。

【0117】高級脂肪酸エステル化合物及び／又は脂肪族アルコール化合物を含有するワックスの中でも、カルナウバワックス、モンタン系エステルワックス、ライスワックス、カイガラシワックス等の天然ワックス、及び／または合成エステル系ワックスが特に好ましい。合成エステル系ワックスとしてはペンタエリスリトールのテトラベヘン酸エステルが特に好ましい。

【0118】これらのワックスは本発明による構造のポリエステル樹脂に最も良好な分散性を示し、定着性、耐オフセット性の改善が顕著である。また、更に、これらのワックスは多数枚、長時間の印刷においても、例えば非磁性一成分現像用トナーとして用いた場合、現像スリーブに押しつけられた帯電部材に付着することなく、トナーに安定した帯電を与え、画像欠陥や地汚れ等が無く、高品位かつ高精細な画像の印刷が可能となる。さらに、本発明の＜式(2)＞の着色剤と共に用いてカラートナーとした場合、ポリプロピレンワックスのような炭化水素系のワックスと比較して透明性に優れたカラートナーが得られる。このような特性を有するカラートナーは、透明性があり、鮮やかな投影画像が求められるOHPシートへの印刷、および2色以上を重ねて印刷して良好な色再現性の中間色を印刷する用途に適している。

【0119】カルナウバワックスとしては精製により遊離脂肪酸を除去した脱遊離脂肪酸型カルナウバワックスを用いることが好ましい。脱遊離脂肪酸型カルナウバワックスの酸価としては3以下が好ましく、より好ましくは酸価2以下である。脱遊離脂肪酸型カルナウバワックスは従来のカルナウバワックスより微結晶となりポリエステル樹脂中での分散性が向上する。モンタン系エステルワックスは鉱物より精製されたものであり、精製によりカルナウバワックスと同様に微結晶となりポリエステル樹脂中での分散性が向上する。モンタン系エステルワックスでは酸価として特に30以下であることが好まし

い。また、ライスワックスは米ぬかロウを精製したものであり、酸価は13以下であることが好ましい。カイガラシワックスはカイガラシ（別名イボタロウムシ）の幼虫が分泌する蠟状成分を、例えば、熱湯に溶かし、上層を分離後冷却固化して、あるいはそれを繰り返すことにより得ることができる。このような手段により精製されたカイガラシワックスは固体状態において白色であり、極めてシャープな融点を示し本発明におけるトナー用ワックスとして適している。精製により酸価は10以下となり、トナー用として好ましいのは5以下である。

【0120】上記ワックスは単独で用いても組み合わせ用いても良く、バインダー樹脂に対して0.3～15重量部、好ましくは1～5重量部含有させることにより良好な定着オフセット性能が得られる。0.3重量部より少ないと耐オフセット性が損なわれ、15重量部より多いとトナーの流動性が悪くなり、また、二成分現像方式においてはキャリア表面に付着することによりスペントキャリアが発生し、トナーの帯電特性に悪影響を与えたり、非磁性一成分現像方式においては現像ロールに圧接された層厚規制部材に付着したりすることになる。

【0121】本発明のトナーを得るための製造方法は、公知慣用の任意の手段に依って得る事ができるが、例えば樹脂と着色剤とワックスと必要に応じて各種添加剤を樹脂の融点（軟化点）以上で溶融混練した後、粉碎し、分級することにより得ることが出来る。着色剤は樹脂中に均一に分散するようにあらかじめフラッシング処理、あるいは樹脂と高濃度で溶融混練したマスターバッチを用いても良い。

【0122】具体的には例えば、上記の樹脂と着色剤とワックスとを必須成分として、2本ロール、3本ロール、加圧ニーダー、又は2軸押し出し機等の混練手段により混合する。この際、樹脂中に着色剤が均一に分散すればよく、その溶融混練の条件は特に限定されるものではないが、通常80～180℃で10分～2時間である。

【0123】また、必要に応じて、微粉碎工程における負荷の軽減及び粉碎効率の向上を目的とした粗粉碎を行う。粗粉碎に使用する装置、条件は特に限定されるものではないが、ローブレックス、バルベライザー等により3mmメッシュパス以下の粒径に粗粉碎するのが一般的である。

【0124】次いで、ターボミル、クリプトロン等の機械式粉碎機、渦巻き式ジェットミル、カウンタージェットミル、衝突板式ジェットミル等のエア式粉碎機で微

粉碎し、風力分級機等により分級するという方法が挙げられる。微粉碎、及び分級の装置、条件は所望の粒径、粒径分布、粒子形状になるように選択、設定すれば良い。

【0125】本発明では、トナーの流動性向上、帯電特性改良などトナー母体の表面改質のために種々の添加剤（外添剤と呼ぶ）を用いることができる。本発明で用いることのできる外添剤としては、例えば二酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミ、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ジルコニウム等の無機微粉体及びそれらをシリコンオイル、シランカップリング剤などの疎水化処理剤で表面処理したもの、ポリスチレン、アクリル、スチ\*

AEROSIL R972, R974, R202, R805, R812, RX200, RY200, R809, RX50, RA200HS, RA200H  
〔日本アエロジル（株）〕

WACKER HDK H2000, H1018, H2050EP HDK H3050EP, HVK2150  
〔ワッカーケミカルズイーストアジア（株）〕

Nipsil SS-10, SS-15, SS-20, SS-50, SS-60, SS-100, SS-50B, SS-50F, SS-10F, SS-40, SS-70, SS-72F,  
〔日本シリカ工業（株）〕

CABOSIL TG820F, TS-530, TS-720  
〔キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク〕

外添剤の粒子径は母体トナーである着色粒子の直径の1/3以下であることが望ましく、特に好適には1/10以下である。また、これらの外添剤は、異なる平均粒子径の2種以上を併用してもよい。

【0128】特に非磁性一成分現像用トナーにおいては、粒子径大のものと粒子径小のものとを併用することにより、トナー流動性及び現像耐久性を向上させ、現像機のブレードへの固着及びカブリの防止、ランニング時における帯電の長期安定性等が得られ、好ましい。

【0129】外添剤の使用割合は母体トナー100重量部に対して、0.05～5重量%、好ましくは0.1～3重量%である。

【0130】前記シリカを、トナー粒子に外添させる方法としては、例えば通常の粉体用混合機であるヘンシェルミキサーなどや、ハイブリダイザー等のいわゆる表面改質機を用いて行うことができる。尚、この外添処理は、トナー粒子の表面にシリカが付着させるようにしても良いし、シリカの一部がトナー粒子に埋め込まれるようにしても良い。

【0131】本発明のトナーを非磁性一成分現像用トナーとして用いる現像方法としては、本発明のトナーをキャリアと混合せずに現像スリーブ上に担持させ、これを静電潜像を有する感光体ドラムと接触させて現像する接触型の非磁性一成分現像方法がある。

【0132】本発明のトナーを非磁性一成分現像用トナ

\*レンアクリル、ポリエステル、ポリオレフィン、セルロース、ポリウレタン、ベンゾグアナミン、メラミン、ナイロン、シリコン、フェノール、フッ化ビニリデン、テフロン（登録商標）等の樹脂微粉体等が用いられる。

【0126】これらの中でも各種のポリオルガノシロキサンやヘキサメチレンジシラザンやシランカップリング剤等で表面を疎水化処理した二酸化珪素（シリカ）が特に好適に用いることができる。そのようなものとして、例えば、次のような商品名で市販されているものがある。

【0127】

ーとして用いる場合は、現像スリーブとそれに圧接された帯電付与部材との間をトナーが通過することにより摩擦帯電し、次いで感光体の表面に形成された静電潜像を現像するような接触型の非磁性一成分現像装置に特に有効に使用することが出来る。

【0133】本発明のトナーを非磁性一成分現像用トナーとして用いる場合は、通常の使用条件であれば特に現像装置の帯電付与部材の材質等を限定するものではない。例えばアルミニウム、ステンレス、ウレタンゴム、シリコンゴム製の現像スリーブ、アルミニウム、ステンレス、ジュラルミン、銅、あるいはそれらにウレタンゴム、シリコンゴムを貼り合わせた層厚規制部材等が好適に使用できる。

【0134】本発明のトナーが効果を発現するのに適した現像方法は、現像スリーブと帯電付与部材とのいずれか一方がアルミニウム、ステンレス等の金属である場合であり、最も有効な組み合わせ（現像スリーブ／帯電付与部材）は、ウレタンゴムまたはシリコンゴム製の現像スリーブとステンレス製の帯電付与部材の組み合わせ、またはステンレス製の現像スリーブとウレタンゴムまたはシリコンゴム製の帯電付与部材の組み合わせである。

【0135】また、本発明の静電荷像現像用トナーを二成分現像方式で用いる場合、以下に示すようなキャリアを使用することができる。

【0136】キャリアのコア剤は通常二成分現像方式



に用いられる鉄粉、マグネタイト、フェライト等が使用できるが、中でも真比重が低く、高抵抗であり、環境安定性に優れ、球形にし易いため流動性が良好なフェライト、またはマグネタイトが好適に用いられる。コア剤の形状は球形、不定形等、特に差し支えなく使用できる。平均粒径は一般的には10～500 $\mu$ mであるが、高解像度画像を印刷するためには30～80 $\mu$ mが好ましい。

【0137】また、これらのコア剤を被覆するコーティング樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルエーテルポリビニルケトン、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体、スチレン／アクリル共重合体、オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコン樹脂あるいはその変性品、フッ素樹脂、(メタ)アクリル樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、フェノール樹脂、アミノ樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、アミド樹脂、エポキシ樹脂、アクリルポリオール樹脂等が使用できる。これらの中でも、特にシリコン樹脂、フッ素樹脂、(メタ)アクリル樹脂が帯電安定性、被覆強度等に優れ、より好適に使用し得る。つまり本発明で用いられる樹脂被覆キャリアは、コア剤としてフェライト、あるいはマグネタイトを用い、シリコン樹脂、フッ素樹脂、(メタ)アクリル樹脂から選ばれる1種以上の樹脂で被覆された樹脂被覆磁性キャリアであることが好ましい。

#### 【0138】

【実施例】以下、実施例及び比較例を用いて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下において、組成表内の数値は【重量部】を表わす。最初にトナーを調製するにあたって用いた顔料の合成例を下記に示す。

【0139】(顔料合成例(1)) 1, 2-ビス(2-アミノフェノキシ)-エタン45部を水650部に分散後、35%塩酸107.7部を加え、氷を加えて5℃以下に保ちながら、40%亜硝酸ソーダ水溶液67.4部を滴下しジアゾ成分を作製した。次に5-アセトアセチルアミノ-ベンズイミダゾロン93部を水675部に分散後、25%水酸化ナトリウム水溶液119部を加えて溶解し、カップラー成分を得た。ジアゾ成分およびカップラー成分は、水および氷を加えてそれぞれ液量を1300部および900部に調整した。

【0140】90%酢酸6部およびポリオキシエチレンラウリルエーテル13.5部を水1300部に加えた後、この溶液の温度を20℃、pHを6.0に調整する。先に作製した酢酸溶液中に、カップラー成分を滴下しpHを6.0に調整後、ジアゾ成分を一定速度で滴下した。

【0141】酢酸溶液中に過剰のジアゾに生む塩が存在し得ない様に、ジアゾ液の滴下と同時にカップラー成分の滴下を開始し、カップラー成分の滴下速度調整により酢酸溶液のpHを6.0に合わせながらカップリングを行った。カップリング中温度が20℃、またpHが6.0を維持する様適時氷または5%水酸化ナトリウム溶液を滴下しながら、カップリングを約3時間で終了後、90℃に加熱し一時間保持した。

【0142】次いで、濾過、推薦し、式(2)の含水粗製アゾ顔料(1)を得た。(粗製アゾ顔料分30%)。得られた含水粗製アゾ顔料(1)を70℃で乾燥後、ジェーサーミキサーで粉碎し、窒素吸着法によるBET比表面積をマイクロデータ株式会社製マイクロソープ4232IIを用いて測定したところ比表面積は35m<sup>2</sup>/gであった。

【0143】(顔料合成例(2)) 5-アセトアセチルアミノ-ベンズイミダゾロンの使用量を93部から90部へ変更し、ポリオキシエチレンラウリルエーテルを酢酸溶液中に添加せず、90℃加熱前に水酸化ナトリウム溶液でpHを12へ調整を行った以外は、顔料製造例(1)にしたがって、含水粗製アゾ顔料(2)を得た(粗製アゾ顔料分28%)。粗製アゾ顔料(2)の比表面積は同様の方法で測定の結果、76.1m<sup>2</sup>/gであった。

【0144】(顔料合成例(3)) 1, 2-ビス(2-アミノフェノキシ)-エタン73.2部を水300部に攪拌分散しながら、35%塩酸132.9部を加えた。1時間攪拌後、氷を使って温度を0～5℃に調整し、40%亜硝酸ソーダ水溶液41.8部を加え、ジアゾ化反応を行った。1時間以上攪拌後、過剰の亜硝酸塩を除去するため20部のスルファミン酸を加えて10分以上攪拌し、ビスジアゾニウム塩溶液の調整を行った。

【0145】一方、5-アセトアセチルアミノ-ベンズイミダゾロン150.8部を水900部に分散後、25%水酸化ナトリウム水溶液198部を加えて溶解させる。氷を使って温度を5℃に調整し、さらにジメチルココアルキルアミンオキシド12部の存在化に酢酸を使用してpHを5.3として沈殿を生じさせた。

【0146】カップリングのため、25℃でカップラー溶液にジアゾ溶液を10分にわたって添加して行った。カップリング終了後、粉末チョーク40部を添加し、10分後にpHを5.0に調整した。

【0147】次いで、濾過、水洗し、含水粗製アゾ顔料(3)を得た(粗製アゾ顔料分32%)。得られた粗製アゾ顔料(3)の比表面積は1m<sup>2</sup>/gであった。

【0148】(顔料合成例(4)) ジメチルココアルキルアミンオキシド12部の代わりにアルキルエチレンオキシドポリグリコールホスファート16部およびイソトリデシルアルコールをベースにした脂肪族アルコールプロピレングリコールエステル6部を使用し、カップリン

グを25℃30分間で行った以外は、製造例3にしたがって含水粗製アゾ顔料(4)を製造した(粗製アゾ顔料分30%)。得られた粗製アゾ顔料(4)の比表面積は9.6m<sup>2</sup>/gであった。

【0149】(顔料合成例(5))製造例4による顔料製造法で得られた含水粗製アゾ顔料(4)367部を、水1133部およびイソブタノール910部とともに110℃2時間の顔料化処理を行った。次いで、濾過、水洗し、含水アゾ顔料(5)を得た(顔料分31%)。得\*

GPC装置:東ソー(株)製 HLC-8120GPC

カラム:東ソー(株)製 TSK Guardcolumn Super H-H

TSK-GEL SuperHM-M 3連結

濃度 : 0.5重量%

流速 : 1.0ml/min

THF不溶分率は、試料粉末1gを円筒濾紙にとり、ソックスレー抽出器でTHFを溶剤として8時間環流した後の濾紙上の残渣から算出した。酸価は、JIS K6901に、TgはJIS K7121に準じ測定した。また、溶解粘度特性は、定荷重押し形細管式レオメータ(株)島津製作所製のCFT-500Cを用い、ピストン断面積1cm<sup>2</sup>、シリンダ圧力0.98MPa、ダイ長さ1mm、ダイ穴径1mm、測定開始温度50℃、昇温速度6℃/min、試料重量1.5gの条件で行った。T10<sup>5</sup>は定荷重押し形細管式レオメータによる粘度-温度曲線の粘度が10<sup>5</sup>poiseの時の温度を表す。

【0151】(樹脂(1))直鎖状ポリエステル(の合成)

- ・ナフタレンジカルボン酸:130重量部
- ・テレフタル酸:216重量部
- ・シクロヘキサジメタノール:72重量部
- ・ネオペンチルグリコール:104重量部
- ・エチレングリコール:31重量部

上記材料を攪拌器、コンデンサー、温度計をセットした2リットル四つ口フラスコに入れ、窒素ガス気流下、4重量部のテトラブチルチタネートを添加し、脱水縮合により生成した水を除去しながら、240℃にて15時間常圧で反応させた。その後順次減圧し5mmHgで反応を続行した。反応はASTM E28-517に準じる軟化点により追跡し、軟化点が104℃に達した時反応を終了した。得られたポリエステルの分子量は、数平均分子量をMn、重量平均分子量をMwとしたとき、Mn:3200、Mw:8300であった。T10<sup>5</sup>:113℃、酸価:12、DSC測定法におけるTg:70.0℃であった。

【0152】(樹脂(2))直鎖状ポリエステルの合成)

- ・テレフタル酸:664重量部
- ・エチレングリコール:54重量部

\*られた含水アゾ顔料(5)の比表面積は62m<sup>2</sup>/gであった。

【0150】次にポリエステル樹脂の合成例を示す。なお、各合成例で得られたポリエステル樹脂をテトラヒドロフラン(THF)に浸漬し、12時間放置した溶液を濾過して得られたTHF可溶性成分の分子量の測定値を同時に記す。分析には、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ(GPC)法を用い、標準ポリスチレンにより作成した検量線から分子量を算出した。

・プロピレングリコール:152重量部

・ネオペンチルグリコール:150重量部

上記材料を攪拌器、コンデンサー、温度計をセットした2リットル四つ口フラスコに入れ、窒素ガス気流下、4重量部のテトラブチルチタネートを添加し、脱水縮合により生成した水を除去しながら、240℃にて15時間常圧で反応させた。その後順次減圧し5mmHgで反応を続行した。反応はASTM E28-517に準じる軟化点により追跡し、軟化点が105℃に達した時反応を終了した。得られたポリエステルの分子量は、数平均分子量をMn、重量平均分子量をMwとしたとき、Mn:3600、Mw:7830であった。T10<sup>5</sup>:115℃、酸価:6.8、DSC測定法におけるTg:58.2℃であった。

30 【0153】(樹脂(3))架橋ポリエステル樹脂の合成)

・テレフタル酸:664重量部

・ネオペンチルグリコール:120重量部

・エチレングリコール:150重量部

・プロピレングリコール:61重量部

・エピクロン830(大日本インキ化学工業製、ビスフェノールF型エポキシ樹脂):19.3重量部

・カージュラE:20重量部

上記材料を攪拌器、コンデンサー、温度計をセットした2リットル四つ口フラスコに入れ、窒素ガス気流下、4gのテトラブチルチタネートを添加し、脱水縮合により生成した水を除去しながら、240℃にて12時間常圧で反応させた。その後順次減圧し30mmHgで反応を続行した。反応はASTM E28-517に準じる軟化点により追跡し、軟化点が165℃に達した時反応を終了した。得られたポリエステル樹脂は、Mn:6,650、Mw:634,700、THF不溶分0.9%、T10<sup>5</sup>:177℃、酸価:9.3、Tg:67.2℃であった。

50 【0154】(樹脂(4))分岐ポリエステルの合成)

- ・テレフタル酸：664重量部
- ・エチレングリコール：150重量部
- ・ネオペンチルグリコール：166重量部
- ・トリメチロールプロパン：80重量部

上記材料を攪拌器、コンデンサー、温度計をセットした2リットル四つ口フラスコに入れ、窒素ガス気流下、4重量部のテトラブチルチタネートを添加し、脱水縮合により生成した水を除去しながら、240°Cにて10時間常圧で反応させた。その後順次減圧し5mmHgで反応を続行した。反応はASTM E28-517に準じる軟化点により追跡し、軟化点が120°Cに達した時反応を終了した。得られた分岐ポリエステル樹脂は、Mn：4320、Mw：221000、T10<sup>5</sup>：135°C、酸価は3.3、DSC測定法によるTgは60.2°Cであった。

【0155】（樹脂（5）；分岐ポリエステル樹脂の合成）

- ・テレフタル酸：664重量部
- ・エチレングリコール：120重量部

含水粗製アゾ顔料（1）  
樹脂（1）

【0157】このマスターバッチ（1）を用い、下記の

顔料合成例（1）の顔料のマスターバッチ（1） 7.5重量部  
樹脂（1） 89.5重量部  
帯電制御剤4 1重量部  
精製カルナバワックスNo. 1 2重量部

（酸価5、セラリカNODA（株）製）

をヘンシェルミキサーで混合し、2軸混練機で混練する。このようにして得た混練物を粉碎、分級して体積平※

- ・上記「トナー原体」
- ・日本アエロジル製シリカ「NAX50」  
（一次粒子の平均粒子径；30nm）
- ・日本アエロジル製シリカ「RY200」  
（一次粒子の平均粒子径；12nm）

をヘンシェルミキサーで混合の後、篩いかけをして、実施例1のトナーを得た。

【0159】以下、実施例1と同様に表1の配合にてマスターバッチを製造し、表2の配合にて実施例2～

- \*・ポリオキシプロピレン（2.2）-2.2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン：688重量部
- ・トリメチロールプロパン：80重量部

上記材料を攪拌器、コンデンサー、温度計をセットした2リットル四つ口フラスコに入れ、窒素ガス気流下、4重量部のテトラブチルチタネートを添加し、脱水縮合により生成した水を除去しながら、240°Cにて10時間常圧で反応させた。その後順次減圧し5mmHgで反応を続行した。反応はASTM E28-517に準じる軟化点により追跡し、軟化点が120°Cに達した時反応を終了した。得られた分岐ポリエステル樹脂は、Mn：4200、Mw：192200、T10<sup>5</sup>：132°C、酸価は7.9、DSC測定法によるTgは62.3°Cであった。

【0156】（実施例1）顔料合成例（1）で得た含水粗製アゾ顔料（1）（顔料分30%）と樹脂（1）を下記の配合でニーダーにより100°C30分間混練してフラッシングを行い、顔料合成例（1）の粗製アゾ顔料のマスターバッチ（1）を得た。

267重量部  
120重量部

配合および工程にてトナーを製造した。

※均粒子径7.8μmの「トナー原体」を得た。

【0158】

100重量部  
0.5重量部  
0.5重量部

実施例13、及び比較例1～比較例7のトナーを製造した。

【0160】

【表1】

表-1. マスターバッチ配合表

マスターバッチ No.	樹脂	顔料
(1)	樹脂(1) 120重量部	顔料合成例(1) 267重量部
(2)	樹脂(2) 120重量部	顔料合成例(1) 267重量部
(3)	樹脂(1) 120重量部	顔料合成例(2) 286重量部
(4)	樹脂(2) 120重量部	顔料合成例(2) / KET B.111 143重量部 / 40重量部
(5)	樹脂(2) 120重量部	顔料合成例(2) / MAG. R 143重量部 / 40重量部
(6)	樹脂(4) 120重量部	顔料合成例(2) 286重量部
(7)	樹脂(1) 120重量部	顔料合成例(2) / KET B.111 / MAG. R 86重量部 / 20重量部 / 36重量部
(8)	樹脂(1) 120重量部	顔料合成例(3) 250重量部
(9)	樹脂(1) 120重量部	顔料合成例(4) 267重量部
(10)	樹脂(1) 120重量部	顔料合成例(5) 258重量部
(11)	樹脂(5) 120重量部	顔料合成例(5) 258重量部

【0161】表中の表示は以下の通り。

日本インキ化学工業」製

・KET B.111 ; KET Blue 111「大日本インキ化学工業」製

【0162】

・MAG. R ; Fastogen Super Magenta R「大

【表2】

表-2. トナー配合表

例	マスターバッチ No.	樹脂	WAX	帯電制御剤	外添剤	トナー 粒子径
実施例 1	(1) 7.5部	樹脂(1) 89.5部	カルナウ WAX 2部	帯電制御剤 4 1部	配合 A	7.8μ
実施例 2	(2) 7.5部	樹脂(2) 89.5部	カルナウ WAX 2部	帯電制御剤 4 1部	配合 A	8.2μ
実施例 3	(3) 7.5部	樹脂(1) 89.5部	PETB 2部	帯電制御剤 4 1部	配合 A	7.8μ
実施例 4	(1) 7.5部	樹脂(1) 89.5部	PP WAX 2部	帯電制御剤 4 1部	配合 A	8.1μ
実施例 5	(4) 7.5部	樹脂(2) 89.5部	カルナウ WAX 2部	帯電制御剤 1 1部	配合 A	8.1μ
実施例 6	(5) 7.5部	樹脂(2) 94部	PETB 2部	帯電制御剤 2 1部	配合 A	8.1μ
実施例 7	(2) 7.5部	樹脂(2) 91.5部	なし	帯電制御剤 4 1部	配合 A	8.1μ
実施例 8	(6) 7.5部	樹脂(4) 89.5部	カルナウ WAX 2部	帯電制御剤 4 1部	配合 A	8.1μ
実施例 9	(3) 7.5部	樹脂(1) / 樹脂(3) 35.5部 / 54部	カルナウ WAX 2部	帯電制御剤 4 1部	配合 A	7.8μ
実施例 10	(7) 7.5部	樹脂(1) / 樹脂(3) 35.5部 / 54部	カルナウ WAX 2部	帯電制御剤 4 1部	配合 A	8.0μ
実施例 11	(3) 7.5部	樹脂(1) / 樹脂(3) 35.5部 / 54部	カルナウ WAX 2部	帯電制御剤 5-1 1部	配合 B	8.0μ
実施例 12	(3) 7.5部	樹脂(1) / 樹脂(3) 35.5部 / 54部	カルナウ WAX 2部	帯電制御剤 6-1 1部	配合 B	8.0μ
実施例 13	(3) 7.5部	樹脂(1) / 樹脂(3) 35.5部 / 54部	カルナウ WAX 2部	帯電制御剤 7-1 1部	配合 B	7.7μ
比較例 1	(8) 7.5部	樹脂(1) 89.5部	カルナウ WAX 2部	帯電制御剤 4 1部	配合 A	7.9μ
比較例 2	(9) 7.5部	樹脂(1) 89.5部	カルナウ WAX 2部	帯電制御剤 4 1部	配合 A	8.1μ
比較例 3	(10) 7.5部	樹脂(1) 89.5部	カルナウ WAX 2部	帯電制御剤 4 1部	配合 A	8.0μ
比較例 4	(8) 7.5部	樹脂(1) / 樹脂(3) 35.5部 / 54部	カルナウ WAX 2部	帯電制御剤 7-1 1部	配合 B	8.2μ
比較例 5	(9) 7.5部	樹脂(1) / 樹脂(3) 35.5部 / 54部	カルナウ WAX 2部	帯電制御剤 7-1 1部	配合 B	8.3μ
比較例 6	(10) 7.5部	樹脂(1) / 樹脂(3) 35.5部 / 54部	カルナウ WAX 2部	帯電制御剤 7-1 1部	配合 B	8.0μ
比較例 7	(11) 7.5部	樹脂(5) 89.5部	カルナウ WAX 2部	帯電制御剤 7-1 1部	配合 B	8.1μ

【0163】表中の表示は以下の通り。

- ・カルナウバWAX ; カルナウバワックスNo. 1 (酸価5)  
セラリカNODA (株) 製
- ・PP WAX ; ビスコール550P「三洋化成」製ポリプロピレンワックス
- ・PETB ; ペンタエリスリトールのテトラベヘン酸エステル
- ・配合A ; 日本アエロジル製シリカ「NAX50」 0.5重量部  
日本アエロジル製シリカ「RY200」 0.5重量部
- ・配合B ; 日本アエロジル製シリカ「RA200HS」 0.5重量部

【0164】(評価1) T10<sup>5</sup>、ガラス転移温度、  
オフセット開始温度、定着開始温度実施例1~13及び  
比較例1~7の各静電荷像現像用トナーを用いて、上記  
各項目を評価した。

【0165】①T10<sup>5</sup>の測定  
定荷重押し形細管式レオメータ((株)島津製作所製  
のCFT-500C)を用い、ピストン断面積1cm<sup>2</sup>、  
シリンダ圧力0.98MPa、ダイ長さ1mm、ダイ  
穴径1mm、測定開始温度50°C、昇温速度6°C  
/min、試料重量1.5gの条件で行った。T10<sup>5</sup>  
は定荷重押し形細管式レオメータによる粘度-温度曲  
線の粘度が10<sup>5</sup>poiseの時の温度を表す。

②ガラス転移温度

DSC測定法により測定した。

③オフセット開始温度

市販複写機改造機にてA4紙に幅2cm、長さ20cm  
の帯状未定着画像サンプルを作成し、自作のヒートロー  
ル定着ユニットを用いて下記の定着条件により定着試験  
を行い、ホットオフセット現象の有無を確認した。

＜定着条件＞

ロール材質	上四弗化エチレン 下HTVシリコン
ロール形状	径50mm 長さ370mm
上ロール荷重	10kg
ニップ幅	5mm
紙送り速度	70mm/sec

オフセット開始温度；定着画像サンプルを観察し、目視

にてオフセット現象が認められる温度とした。

④定着開始温度

③のオフセット性能評価と同様の未定着画像を作成し、  
これを上記条件で定着温度を変えて定着させた。この定  
着画像にメンディングテープ(住友スリーエム、81  
0)を一定の圧力で貼り付けた後、一定方向から一定の  
速度で剥離させた。剥離定着強度を次式で計算される画  
像濃度残存比率で判定した。画像濃度はマクベス画像濃  
度計RD-918にて測定した。

剥離定着強度試験残存比率=剥離試験後画像濃度/剥離  
試験前画像濃度

剥離定着強度としては、残存比率80%以上で実用上問  
題のないレベルとし、その最低温度を定着開始温度とし  
た。結果を表-3に示す。

【0166】

【表3】

表-3. トナーの物性、定着オフセット性能

例	T10 <sup>1</sup> (°C)	Tg (°C)	定着開始温度 (°C)	オフセット開始温度 (°C)
実施例 1	112	69	115	155
実施例 2	114	57	115	155
実施例 3	112	69	115	155
実施例 4	112	69	130	155
実施例 5	114	57	115	155
実施例 6	114	57	115	155
実施例 7	113	57	115	135
実施例 8	120	60	135	200
実施例 9	120	68	125	210
実施例 10	120	68	125	210
実施例 11	121	67	125	210
実施例 12	121	68	125	210
実施例 13	120	67	125	210
比較例 1	112	69	115	155
比較例 2	113	68	115	155
比較例 3	114	68	115	155
比較例 4	120	68	125	210
比較例 5	121	68	125	210
比較例 6	121	67	125	210
比較例 7	120	61	135	210

## 【0167】(評価2) OHP透明性

実施例1～7、比較例1～3のトナーについて市販の非磁性一成分現像方式のプリンタを用いて、OHPシート上に未定着画像を形成し、上記の定着・オフセット試験で使用した定着ユニットにより140℃にて未定着画像の定着を行った。

【0168】以上の手順により作成したOHPシートを、オーバーヘッドプロジェクターにて白色のスクリーンに投影し鮮明度の評価を行った。評価は目視で行い、鮮明で透明性のある良好な投影画像であれば○、やや透明性に欠け若干の濁りがある場合を△、濁りのある黒みがあった投影画像であれば×とした。結果を表-4に示した。

【0169】(評価3) 印刷耐久テスト；画像濃度、地汚れ、マシン内部の汚れ、帯電量、スリーブ上の欠陥(実施例1～10及び比較例1～3)

## (1) 印刷物の画像濃度、地汚れ

市販の非磁性一成分現像方式のプリンタのカートリッジから専用トナーを抜き、洗浄したカートリッジに、実施例1～10及び比較例1～3のトナーを充填し、1000枚の連続印字を行った。印刷物の画像濃度(2cm四方のベタ画像)及び地汚れをマクベス濃度計RD-918で測定した。なお、地汚れは印刷後の白地部濃度からプリント前白紙濃度を差し引いて求めた。その差が0.01未満の時を○、0.01～0.03未満の時を△、0.03以上の時を×とした。結果を表-4に示した。

## 【0170】(2) 帯電量

前記の印刷試験と併行して、現像スリーブ上のトナーを吸引ノズルによってファラデーゲージ内に取り込み、帯電量を測定する装置であるトレック社製の吸引式小型帯電量測定装置(Model210HS-2A)にてトナーの帯電量を測定した。結果を表-4に示した。

【0171】(3) マシン内部の汚れスリーブ上の欠陥  
10000枚印刷後に現像スリーブの面から、あるいは  
現像スリーブと帯電付与部材とが接している隙間からの  
こぼれ、もしくは飛散トナーによる汚れがほとんどない  
場合を○、やや汚れが発生した場合を△、激しい汚れが  
発生した場合を×とした。結果を表-4に示した。

【0172】(4) スリーブ上の欠陥

10000枚印刷後に現像スリーブの面にトナー成分の  
付着がなく、印刷画像に白筋や黒筋等の欠陥が発生しな  
かった場合を○、現像スリーブの面にトナー成分の付着  
があり、印刷画像に白筋や黒筋等の欠陥が数ヶ所発生し  
た場合を△、現像スリーブの面にトナー成分の付着があ  
り、印刷画像に白筋や黒筋等の欠陥が著しく発生した場  
合を×とした。結果を表-4に示した。

10

\*

\*【0173】(5) 耐熱凝集性

100ccの蓋のない円筒形ポリカップにキャリアと混  
合する前のトナー10gを入れて60℃に設定された恒  
温槽内に放置した。24時間経過後ポリカップを取り出  
し、水平な台の上にゆっくりとポリカップを傾けて中のト  
ナーを出した。その際に、トナー粒子同士の融着による  
凝集が全くなく、台の上にトナー粉末が広がる状態を○、  
やや凝集があるが指でつつくと簡単にほぐれる状態を  
△、台に出しても凝集したままでポリカップに入ってい  
たときの形状をほぼ保っている状態を×とした。結果  
を表-4に示した。

【0174】

【表4】

表-4. テスト結果

	OHP 透過性	耐熱 凝集性	印刷テスト	初期	5000 枚 印刷時	10000 枚 印刷時	スリーブ上 の欠陥	マシンの 内部の 汚れ
実施例 1	○	○	画像濃度	1.21	1.21	1.20	○	○
			地汚れ	○	○	○		
			帯電量	-3.1	-3.1	-3.1		
実施例 2	○	△	画像濃度	1.21	1.21	1.20	○	○
			地汚れ	○	○	○		
			帯電量	-3.2	-3.1	-3.0		
実施例 3	○	○	画像濃度	1.20	1.20	1.20	○	○
			地汚れ	○	○	○		
			帯電量	-3.1	-3.1	-3.1		
実施例 4	△	○	画像濃度	1.20	1.22	1.24	△	△
			地汚れ	○	△	△		
			帯電量	-3.1	-2.8	-2.5		
実施例 5	○	△	画像濃度	1.33	1.32	1.32	○	○
			地汚れ	○	○	○		
			帯電量	-3.1	-3.0	-3.1		
実施例 6	○	△	画像濃度	1.31	1.30	1.31	○	○
			地汚れ	○	○	○		
			帯電量	-3.1	-3.0	-3.0		
実施例 7	○	△	画像濃度	1.20	1.23	1.26	△	△
			地汚れ	○	△	△		
			帯電量	-3.2	-2.7	-2.5		
実施例 8	-	○	画像濃度	1.21	1.21	1.21	○	○
			地汚れ	○	○	○		
			帯電量	-3.2	-3.1	-3.0		
実施例 9	-	○	画像濃度	1.20	1.20	1.19	○	○
			地汚れ	○	○	○		
			帯電量	-3.1	-3.0	-3.1		
実施例 10	-	○	画像濃度	1.20	1.19	1.19	○	○
			地汚れ	○	○	○		
			帯電量	-3.2	-3.2	-3.1		
比較例 1	×	○	画像濃度	0.93	0.95	1.04	△	×
			地汚れ	○	△	△		
			帯電量	-2.8	-2.4	-1.8		
比較例 2	×	○	画像濃度	1.00	1.05	1.09	△	×
			地汚れ	○	△	△		
			帯電量	-2.9	-2.5	-1.9		
比較例 3	△	○	画像濃度	1.13	1.14	1.15	○	○
			地汚れ	○	○	△		
			帯電量	-2.9	-2.7	-2.5		

【0175】(評価4) 印刷耐久テスト；画像濃度、地 50 汚れ、マシン内部の汚染、帯電量

(実施例11～13及び比較例4～7)

(1) 印刷物の画像濃度、地汚れ

実施例11～13及び比較例3～7のトナーを用いて下記の条件にて現像剤を作製し、市販の複写機を用いて印刷評価を実施した。

キャリア：モノメチルシリコン被覆フェライトキャリア

トナー濃度：8%

サンプリング：印刷初期、5000枚目、10000枚目の定着画像で評価した。

印刷物の画像濃度(2cm四方のベタ画像)及び地汚れをマクベス濃度計RD-918で測定した。なお、地汚れは印刷後の白地部濃度からプリント前白紙濃度を差し引いて求めた。その差が0.01未満の時を○、0.01～0.03未満の時を△、0.03以上の時を×とした。結果を表-5に示した。

【0176】(2) 帯電量

帯電量は上記の各印字枚数毎に現像剤を現像装置内部から採取して、ブローオフ帯電量測定機で測定した。結果\*

表-5. テスト結果

	耐熱凝集性	印刷テスト	初期	5000枚印刷時	10000枚印刷時	マシン内部の汚れ
実施例11	○	画像濃度	1.21	1.21	1.21	○
		地汚れ	○	○	○	
		帯電量	1.6	1.6	1.6	
実施例12	○	画像濃度	1.21	1.21	1.21	○
		地汚れ	○	○	○	
		帯電量	1.6	1.6	1.5	
実施例13	○	画像濃度	1.20	1.21	1.20	○
		地汚れ	○	○	○	
		帯電量	1.6	1.6	1.6	
比較例4	○	画像濃度	0.93	0.97	1.03	×
		地汚れ	○	△	△	
		帯電量	1.6	1.2	1.1	
比較例5	○	画像濃度	1.00	1.05	1.10	×
		地汚れ	○	△	△	
		帯電量	1.5	1.2	1.0	
比較例6	○	画像濃度	1.11	1.12	1.14	△
		地汚れ	○	○	△	
		帯電量	1.6	1.5	1.3	
比較例7	○	画像濃度	1.12	1.14	1.15	△
		地汚れ	○	○	△	
		帯電量	1.6	1.5	1.3	

【0180】以上の結果より、比較例のトナーは着色力が無く、また透明性に劣るものであった。更に、実機においては現像装置からのトナーのこぼれ、飛散が多く、マシン内部を汚染した。比較例1および2のトナーは、印刷耐久テストにおいて10000枚印刷後の現像スリーブ上のトナー層は不均一であり、現像スリーブの円周方向に筋状の欠陥が発生していた。また、現像スリーブに圧接された層厚規制部材には現像スリーブと接触していた部分に固着物が見られた。また、比較例4～7のトナーにおいては、キャリアスペントが発生して帯電量の低下が見られた。更に、印刷枚数の増加と共に画像濃度

\*を表-5に示した。

【0177】(3) マシン内部の汚れ

10000枚印刷後のマシン内部を観察し感光体、現像装置周辺部等に飛散トナーによる汚れがほとんどない場合を○、やや汚れが発生した場合を△、激しい汚れが発生した場合を×とした。結果を表-5に示した。

【0178】(4) 耐熱凝集性

100ccの蓋のない円筒形ポリカップにキャリアと混合する前のトナー10gを入れて60℃に設定された恒温槽内に放置した。24時間経過後ポリカップを取り出し、水平な台の上にゆっくりとポリカップを傾けて中のトナーを出した。その際に、トナー粒子同士の融着による凝集が全くなく、台の上にトナー粉末が広がる状態を○、やや凝集があるが指でつくと簡単にほぐれる状態を△、台に出しても凝集したままでポリカップに入っていたときの形状をほぼ保っている状態を×とした。結果を表-5に示した。

【0179】

【表5】

が変動し、地汚れも増加して品質の劣る印刷画像となった。

【0181】

【発明の効果】本発明のトナーで使用する非ビスフェノールA系ポリエステル樹脂はシャープメルトで、かつ紙との親和性が良好であることから、低温定着性・定着強度に優れている。また、種々の現像方式における現像装置内でのシェアに耐え、連続印刷した際も安定な帯電挙動を示し、画像濃度の変動がない良好な画像が得られる長寿命の現像剤を得ることができる。さらに、本発明のトナーは、バインダー樹脂中に微細かつ均一に分散する



粗製アゾ顔料を着色剤としているので、着色料および透

明性に優れたカラートナーを提供することができる。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テ-マコ-ト (参考)

G 0 3 G 9/097

G 0 3 G 9/08

3 4 4

(72) 発明者 小倉 克之

埼玉県さいたま市大和田町 1-1662-9

(72) 発明者 茨城県鹿島郡波崎町土合本町 3-9809-9

須之内 純子

(72) 発明者 茨城県鹿島郡神栖町下幡木 3919-29

嶋田 勝徳

F タ-ム (参考) 2H005 AA01 AA06 AA21 CA08 CA14

CA21 CA22 CA25 CA30 DA01

EA07